

⑲ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

⑪ N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 773 475

⑫ N° d'enregistrement national : **98 00252**

⑤① Int Cl⁶ : A 61 K 7/13

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫② Date de dépôt : 13.01.98.

⑫③ Priorité :

⑦① Demandeur(s) : *L'OREAL Societe anonyme* — FR.

⑦② Inventeur(s) : LANG GERARD et COTTERET JEAN.

⑫④ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 16.07.99 Bulletin 99/28.

⑫⑤ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑫⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : L'OREAL.

⑫⑤④ COMPOSITION TINCTORIALE ET PROCEDES DE TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES LA METTANT EN
OEUVRE.

⑫⑤⑦ La présente demande concerne une composition prête à l'emploi destinée à la teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant dans un support approprié pour la teinture des fibres kératiniques:

- (a) au moins une enzyme de type laccase;
 - (b) au moins un solvant choisi parmi les polyols, leurs éthers ou polyéthers;
 - (c) au moins un colorant d'oxydation;
- ainsi que les procédés de teinture des cheveux mettant en oeuvre cette composition.

FR 2 773 475 - A1



COMPOSITION TINCTORIALE ET PROCEDES DE TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES LA METTANT EN ŒUVRE.

- La présente invention a trait à une composition tinctoriale des fibres kératiniques
- 5 comprenant au moins une enzyme de type laccase , au moins un solvant choisi parmi les polyols ou leurs éthers ou polyéthers, et au moins un colorant d'oxydation, ainsi que ses utilisations pour la teinture des fibres kératiniques en particulier des cheveux humains.
- 10 Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de coloration d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylènediamines, des ortho ou paraaminophénols, des bases hétérocycliques, appelés généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de coloration d'oxydation, ou bases
- 15 d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants.
- On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases
- 20 d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques.
- La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des
- 25 coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.
- La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans inconvénient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances
- 30 dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui
5 peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine.

La coloration d'oxydation des fibres kératiniques est généralement réalisée en milieu alcalin, en présence de peroxyde d'hydrogène. Toutefois, l'utilisation des
10 milieux alcalins en présence de peroxyde d'hydrogène présentent pour inconvénient d'entraîner une dégradation non négligeable des fibres, ainsi qu'une décoloration des fibres kératiniques qui n'est pas toujours souhaitable.

La coloration d'oxydation des fibres kératiniques peut également être réalisée à
15 l'aide de systèmes oxydants différents du peroxyde d'hydrogène tels que des systèmes enzymatiques. Ainsi il a déjà été proposé dans le brevet US 3251742, les demandes de brevet FR-A-2 112 549, FR-A-2 694 018, EP-A-0 504 005, WO95/07988, WO95/33836, WO95/33837, WO96/00290, WO97/19998 et WO97/19999 de teindre les fibres kératiniques avec des compositions
20 comprenant au moins un colorant d'oxydation en association avec des enzymes du type laccase ; lesdites compositions étant mises en contact avec l'oxygène de l'air. Ces formulations de teinture, bien qu'étant mises en œuvre dans des conditions n'entraînant pas une dégradation des fibres kératiniques comparable à celle engendrée par les teintures réalisées en présence de peroxyde
25 d'hydrogène, conduisent à des colorations encore insuffisantes à la fois sur le plan de l'homogénéité de la couleur répartie le long de la fibre (« unisson »), sur le plan de la chromaticité (luminosité) et de la puissance tinctoriale.

La présente invention a pour but de résoudre les problèmes évoqués ci-dessus.

30

La Demanderesse a découvert de façon surprenante de nouvelles compositions contenant au moins comme système oxydant une enzyme du type laccase et au

moins un solvant particulier que l'on définira plus en détail ci-dessous, pouvant constituer en présence de colorant(s) d'oxydation (base d'oxydation et/ou coupleurs), des formulations de teinture prêtes à l'emploi conduisant à des colorations plus homogènes, plus puissantes et plus chromatiques sans engendrer de dégradation significative, ni de décoloration des fibres kératiniques, peu sélectives et résistant bien aux diverses agressions que peuvent subir les cheveux

Ces découvertes sont à la base de la présente invention.

10

La présente invention a donc pour premier objet une composition prête à l'emploi destinée à la teinture des fibres kératiniques humaines et plus particulièrement les cheveux humains, comprenant dans un support approprié pour la teinture des fibres kératiniques :

- 15 (a) au moins une enzyme du type laccase ;
(b) au moins un solvant choisi parmi les polyols ou leurs éthers ou polyéthers ;
(c) au moins un colorant d'oxydation.

La ou les laccases utilisées dans les compositions oxydantes conformes à l'invention peuvent notamment être choisies parmi les laccases d'origine végétale, d'origine animale, d'origine microbienne ou obtenue par biotechnologie.

Parmi les laccases d'origine végétale utilisables selon l'invention , on peut citer les laccases produites par des végétaux effectuant la synthèse chlorophyllienne telles qu'indiquées dans la demande FR-A-2 694 018 comme celles que l'on retrouve dans les extraits des Anacardiacees ou des Podocarpacees, de Rosmarinus off., de Solanum tuberosum, d'Iris sp., de Coffea sp., de Daucus carota, de Vinca minor, Persea americana, Catharethus roseus, Musa sp., Malus pumila, Gingko biloba, Monotropa hypopithys (sucepin).

30

Parmi les laccases d'origine microbienne ou obtenues par biotechnologie utilisables selon l'invention, on peut citer les laccases d'origine fongique comme

- la *Polyporus versicolor* laccase, la *Rhizoctonia praticola* laccase et la *Rhus vernicifera* laccase indiquées dans les demandes FR-A-2 112 549 et EP-A-504005 ; celles décrites dans les demandes de brevet WO95/07988, WO95/33836, WO95/33837, WO96/00290, WO97/19998 et WO97/19999, dont le
- 5 contenu fait partie intégrante de la présente description comme par exemple celles du type *Scytalidium* laccase, *Polyporus pinsitus* laccase, *Myceliophthora thermophila* laccase, *Rhizoctonia solani* laccase, *Pyricularia Orizae* laccase ou leurs variantes.
- 10 On choisira plus préférentiellement les laccases d'origine microbienne ou celles obtenues par biotechnologie.

- L'activité enzymatique des laccases de l'invention peut être définie à partir de l'oxydation de syringaldazine en condition aérobie comme indiquée dans la
- 15 demande WO9737633. L'unité Lacu correspond à la quantité d'enzyme catalysant la conversion de 1mmole de syringaldazine par minute à pH 5,5 à 30°C. L'unité u correspond à la quantité d'enzyme produisant un delta d'absorbance à 530 nm de 0,001 par minute en utilisant le syringaldazine comme substrat, à 30°C et à pH 6,5.

- 20 Les quantités de laccase utilisées dans les compositions de l'invention varieront en fonction de la nature de la laccase choisie. De façon préférentielle, elles varieront de 0,5 à 200 Lacu (soit 10000 à $4 \cdot 10^6$ unités u) pour 100g de composition.

- 25 Par polyol, on désigne au sens de l'invention, un composé de type alkyle, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, portant au moins deux fonctions -OH sur la chaîne alkyle, ainsi que les polymères (polyéthers) de ces composés alkyle polyhydroxylés.

- 30 De préférence, il s'agit d'un composé alkyle ayant de 2 à 12 atomes de carbone, et encore plus préférentiellement de 2 à 8. Avantageusement, ce composé alkyle comporte 2 ou 3 atomes de carbone.

Les polyols utilisés selon l'invention peuvent être choisis notamment parmi les polyols en C₂-C₆ dont plus particulièrement la glycérine, le propylène glycol et le 1,3-propanediol, ainsi que les polyalkylèneglycols tels que plus particulièrement les polyéthylèneglycols et les polypropylèneglycols.

Les éthers de polyols utilisés selon l'invention peuvent être choisis notamment parmi les éthers en C₁-C₈ de glycol en C₂-C₉.

Parmi les éthers en C₁-C₈ de glycol en C₂-C₉, on peut citer notamment :

(i) les éthers en C₁-C₈ de glycol en C₂ et plus particulièrement les alkyléthers en C₄-C₈ de glycol en C₂ tels que le monobutyléther d'éthylèneglycol, le dibutyléther d'éthylèneglycol, ainsi que les aryléthers en C₆-C₈ de glycol en C₂ tels que le monophényléther d'éthylèneglycol ou le monobenzyléther d'éthylèneglycol,

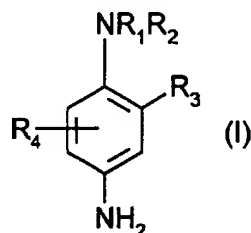
(ii) les éthers en C₁-C₈ de glycol en C₃-C₉ dont plus particulièrement (a) les alkyléthers en C₁-C₈ de glycol en C₃-C₉ tels que le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther de propylèneglycol, le diméthyléther d'isopropylèneglycol, le monométhyléther et le monoéthyléther du diéthylèneglycol, le monométhyléther de dipropylèneglycol, le monométhyléther de tripropylèneglycol et le diméthyléther de diéthylèneglycol, ainsi que (b) les aryléthers en C₆-C₈ de glycol en C₃-C₉ tels que le monophényléther de propylèneglycol, le monobenzyléther de propylèneglycol, le monophényléther de diéthylèneglycol et le monobenzyléther de diéthylèneglycol.

Les polyols ou leurs éthers ou polyéthers sont présents dans la composition tinctoriale conforme à l'invention dans des proportions généralement comprises entre 0,1 et 40% en poids, et encore plus particulièrement de 0,5 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition.

La nature de la ou des bases d'oxydation et/ou des coupleurs utilisés dans la composition tinctoriale prête à l'emploi n'est pas critique.

Les bases d'oxydation peuvent notamment être choisies parmi les paraphénylènediamines, les bases doubles, les para-aminophénols, les ortho aminophénols et les bases d'oxydation hétérocycliques.

- 5 Parmi les paraphénylènediamines utilisables à titre de base d'oxydation dans les composition tinctoriales conformes à l'invention, on peut notamment citer les composés de formule (I) suivante et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

- 10 - R₁ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄), alkyle en C₁-C₄ substitué par un groupement azoté, phényle ou 4'-aminophényle ;
- 15 - R₂ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄) ou alkyle en C₁-C₄ substitué par un groupement azoté ;
- R₃ représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, de brome, d'iode ou de fluor, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, hydroxyalcoxy en C₁-C₄, acétylaminoalcoxy en
- 20 C₁-C₄, mésylaminoalcoxy en C₁-C₄ ou carbamoylaminoalcoxy en C₁-C₄,
- R₄ représente un atome d'hydrogène, d'halogène ou un radical alkyle en C₁-C₄.

- Parmi les groupements azotés de la formule (I) ci-dessus, on peut citer notamment les radicaux amino, monoalkyl(C₁-C₄)amino, dialkyl(C₁-C₄)amino,
- 25 trialkyl(C₁-C₄)amino, monohydroxyalkyl(C₁-C₄)amino, imidazolinium et ammonium.

Parmi les paraphénylènediamines de formule (I) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer la paraphénylènediamine, la paratoluyldiamine, la 2-

chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino
5 N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2- β -hydroxyéthylparaphénylènediamine, la 2-fluoro-para-phénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-(β -hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl
10 paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl, β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-(β,γ -dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl para-phénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2- β -acétylamino-éthoxy paraphénylènediamine, la N-(β -méthoxyéthyl)
15 paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

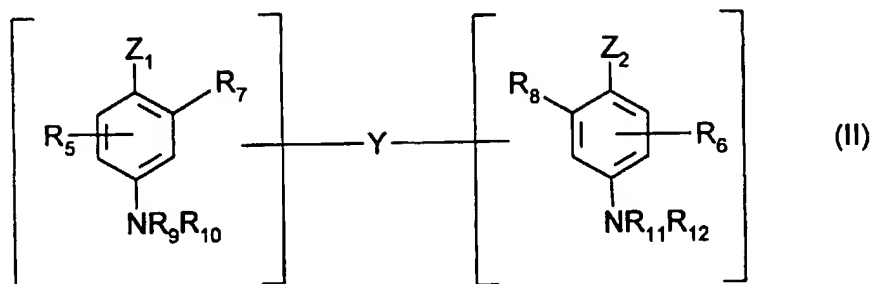
Parmi les paraphénylènediamines de formule (I) ci-dessus, on préfère tout particulièrement la paraphénylènediamine, la paratoluyènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2- β -
20 hydroxy-éthoxy paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2- β -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

25

Selon l'invention, on entend par bases doubles, les composés comportant au moins deux noyaux aromatiques sur lesquels sont portés des groupements amino et/ou hydroxyle.

30 Parmi les bases doubles utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut notamment citer les

composés répondant à la formule (II) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

- 5
- Z_1 et Z_2 , identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou $-\text{NH}_2$ pouvant être substitué par un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$ ou par un bras de liaison Y ;
- le bras de liaison Y représente une chaîne alkylène comportant de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue ou terminée par un ou plusieurs groupements azotés et/ou par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en $\text{C}_1\text{-C}_6$;
- 10
- 15 - R_5 et R_6 représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, monohydroxyalkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, polyhydroxyalkyle en $\text{C}_2\text{-C}_4$, aminoalkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$ ou un bras de liaison Y ;
- $R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}$ et R_{12} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un bras de liaison Y ou un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$;
- 20

étant entendu que les composés de formule (II) ne comportent qu'un seul bras de liaison Y par molécule.

- 25
- Parmi les groupements azotés de la formule (II) ci-dessus, on peut citer notamment les radicaux amino, monoalkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)amino, dialkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)amino, trialkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)amino, monohydroxyalkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)amino, imidazolinium et ammonium.

Parmi les bases doubles de formules (II) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la

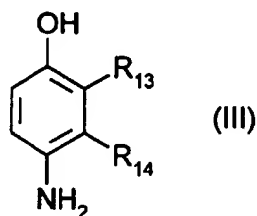
5 N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthylaminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diamino-phénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

10

Parmi ces bases doubles de formule (II), le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-amino-phényl) 1,3-diamino propanol, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane ou l'un de leurs sels d'addition avec un acide sont particulièrement préférés.

15

Parmi les para-aminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (III) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



20

dans laquelle :

- R_{13} représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , mono-hydroxyalkyle en C_1-C_4 , alcoxy(C_1-C_4)alkyle(C_1-C_4), aminoalkyle en C_1-C_4 ou hydroxyalkyl(C_1-C_4)aminoalkyle en C_1-C_4 ,

25

- R_{14} représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , aminoalkyle en C_1-C_4 , cyanoalkyle en C_1-C_4 ou alcoxy(C_1-C_4)alkyle(C_1-C_4),

étant entendu qu'au moins un des radicaux R_{13} ou R_{14} représente un atome d'hydrogène.

- 5 Parmi les para-aminophénols de formule (III) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β -hydroxyéthyl aminométhyl)
10 phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

- Parmi les orthoaminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol,
15 le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

- Parmi les bases hétérocycliques utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques,
20 les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques, et leurs sels d'addition avec un acide.

- Parmi les dérivés pyridiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diamino pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino 3-amino pyridine, la
25 2,3-diamino 6-méthoxy pyridine, la 2-(β -méthoxyéthyl)amino 3-amino 6-méthoxy pyridine, la 3,4-diamino pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

- Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets allemand DE 2359399 ou japonais JP88-
30 169571 et JP 91-33 495 ou demandes de brevet WO 96/15765, comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés

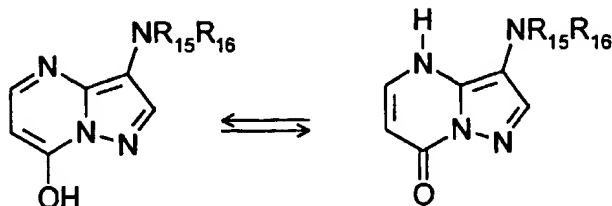
20

25



- R_{15} , R_{16} , R_{17} et R_{18} , identiques ou différents désignent, un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , un radical aryle, un radical hydroxyalkyle en C_1-C_4 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , un radical (C_1-C_4) alcoxy alkyle en C_1-C_4 , un radical aminoalkyle en C_1-C_4 (l'amine pouvant être protégée par un radical acétyle, uréido ou sulfonyl), un radical (C_1-C_4) alkylamino alkyle en C_1-C_4 , un radical di- $[(C_1-C_4)$ alkyl] amino alkyle en C_1-C_4 (les radicaux dialkyles pouvant former un cycle carboné ou un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons), un radical hydroxy (C_1-C_4) alkyl- ou di-[hydroxy (C_1-C_4) alkyl]-amino alkyle en C_1-C_4 ;
- 10 - les radicaux X désignent , identiques ou différents, un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , un radical aryle, un radical hydroxyalkyle en C_1-C_4 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , un radical amino alkyle en C_1-C_4 , un radical (C_1-C_4) alkyl amino alkyle en C_1-C_4 , un radical di- $[(C_1-C_4)$ alkyl] amino alkyle en C_1-C_4 (les dialkyles pouvant former un cycle carboné ou un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons), un radical hydroxy (C_1-C_4) alkyl ou di-[hydroxy (C_1-C_4) alkyl]amino alkyle en C_1-C_4 , un radical amino, un radical (C_1-C_4) alkyl- ou di- $[(C_1-C_4)$ alkyl]-amino ; un atome d'halogène, un groupe acide carboxylique, un groupe acide sulfonique ;
- i vaut 0, 1, 2 ou 3 ;
- 20 - p vaut 0 ou 1 ;
- q vaut 0 ou 1 ;
- n vaut 0 ou 1 ;
- sous réserve que :
- 25 - la somme $p + q$ est différente de 0 ;
- lorsque $p + q$ est égal à 2, alors n vaut 0 et les groupes $NR_{15}R_{16}$ et $NR_{17}R_{18}$ occupent les positions (2,3) ; (5,6) ; (6,7) ; (3,5) ou (3,7) ;
- lorsque $p + q$ est égal à 1 alors n vaut 1 et le groupe $NR_{15}R_{16}$ (ou $NR_{17}R_{18}$) et le groupe OH occupent les positions (2,3) ; (5,6) ; (6,7) ; (3,5) ou (3,7) ;
- 30 Lorsque les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (IV) ci-dessus sont telles qu'elles comportent un groupe hydroxyle sur l'une des positions 2, 5 ou 7 en α

d'un atome d'azote, il existe un équilibre tautomérique représenté par exemple par le schéma suivant :



Parmi les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (IV) ci-dessus on peut
5 notamment citer :

- la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
- la 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
- la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ;
- 10 - la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ;
- le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol
- le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol
- le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol
- le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol
- 15 - le 2-[(3-Amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol
- le 2-[(7-Amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol
- la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
- la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
- la 2, 5, N 7, N 7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
- 20 et leurs sels d'addition et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique.

Les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (IV) ci-dessus peuvent être préparées par cyclisation à partir d'un aminopyrazole selon les synthèses décrites dans les
25 références suivantes :

- EP 628559 BEIERSDORF-LILLY
- R. Vishdu, H. Navedul, Indian J. Chem., 34b (6), 514, 1995.

- N.S. Ibrahim, K.U. Sadek, F.A. Abdel-Al, Arch. Pharm., 320, 240, 1987.
- R.H. Springer, M.B. Scholten, D.E. O'Brien, T. Novinson, J.P. Miller, R.K. Robins, J. Med. Chem., 25, 235, 1982.
- T. Novinson, R.K. Robins, T.R. Matthews, J. Med. Chem., 20, 296, 1977.
- 5 - US 3907799 ICN PHARMACEUTICALS

Les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (IV) ci-dessus peuvent également être préparées par cyclisation à partir d'hydrazine selon les synthèses décrites dans les références suivantes :

10

- A. McKillop et R.J. Kobilecki, Heterocycles, 6(9), 1355, 1977.
- E. Alcade, J. De Mendoza, J.M. Marcia-Marquina, C. Almera, J. Elguero, J. Heterocyclic Chem., 11(3), 423, 1974.
- K. Saito, I. Hori, M. Higarashi, H. Midorikawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 47(2),
15 476, 1974.

20

La ou les bases d'oxydation conformes à l'invention représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

25

30

Le ou les coupleurs pouvant être utilisés dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention sont ceux classiquement utilisés dans les compositions de teinture d'oxydation, c'est-à-dire des métaphénylènediamines, des métaaminophénols et des métadiphénols, les dérivés mono- ou polyhydroxylés du naphthalène, le sésamol et ses dérivés et des composés hétérocycliques tels que par exemple les dérivés indoliques, les dérivés indoliniques, les dérivés de benzimidazole, les dérivés de benzomorpholine, les dérivés de sésamol, les dérivés pyrazolo-azoliques, les dérivés pyrrolo-azoliques, les dérivés imidazolo-azoliques, les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques, les dérivés de pyrazolin-3,5-dione, les dérivés pyrrolo-[3,2-d]-oxazoliques, les dérivés

pyrazolo-[3,4-d]-thiazoliques, les dérivés S-oxyde-thiazolo-azoliques, les dérivés S,S-dioxyde-thiazolo-azoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

Ces coupleurs peuvent notamment être choisis parmi le 2-méthyl-5-amino-phénol, le
5 5-N-(β -hydroxyéthyl)-amino-2-méthyl-phénol, le 3-amino-phénol, le 1,3-dihydroxy-
benzène, le 1,3-dihydroxy-2-méthyl-benzène, le 4-chloro-1,3-dihydroxy-benzène, le
2,4-diamino-1-(β -hydroxyéthoxy)-benzène, le 2-amino-4-(β -hydroxyéthylamino)-1-
méthoxy-benzène, le 1,3-diamino-benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy)-
propane, le sésamol, l' α -naphtol, le 6-hydroxy-indole, le 4-hydroxy-indole, le 4-
10 hydroxy-N-méthyl-indole, la 6-hydroxy-indoline, la 2,6-dihydroxy-4-méthyl-pyridine, le
1-H-3-méthyl-pyrazole-5-one, le 1-phényl-3-méthyl-pyrazole-5-one, le 2,6-diméthyl-
pyrazolo-[1,5-b]-1,2,4-triazole, le 2,6-diméthyl-[3,2-c]-1,2,4-triazole, le 6-méthyl-
pyrazolo-[1,5-a]-benzimidazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

15 Ces coupleurs représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du
poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi et encore plus
préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre
20 des compositions tinctoriales de l'invention (bases d'oxydation et coupleurs) sont
notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les
tartrates, les lactates et les acétates.

La composition tinctoriale de l'invention peut encore contenir, en plus des
25 colorants d'oxydation définis ci-dessus, des colorants directs pour enrichir les
nuances en reflets. Ces colorants directs peuvent notamment alors être choisis
parmi les colorants nitrés, azoïques ou anthraquinoniques.

L'invention a également pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques
30 et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant
en œuvre la composition tinctoriale prêt à l'emploi telle que défini
précédemment.

Selon ce procédé, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale prête à l'emploi telle que définie précédemment, pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée, après quoi on rince, on lave éventuellement au
5 shampooing, on rince à nouveau et on sèche.

Le temps nécessaire au développement de la coloration sur les fibres kératiniques est généralement compris entre 3 et 60 minutes et encore plus précisément 5 et
10 40 minutes.

Selon une forme de réalisation particulière de l'invention, le procédé comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition (A) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant d'oxydation tel que défini précédemment et, d'autre part, une
15 composition (B) renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une enzyme de type laccase et au moins un solvant choisi parmi les polyols ou leurs éthers ou polyéthers tel que défini précédemment, puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques.

20 Selon une forme de réalisation particulière de l'invention, le solvant [polyol(s) ou leurs éthers ou polyéthers] peut être incorporé dans la composition (A).

Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de
25 teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition (A) telle que définie ci-dessus et un second compartiment renferme la composition (B) telle que définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans
30 le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

Le milieu approprié pour les fibres kératiniques (ou support) des compositions tinctoriales prêtes à l'emploi des fibres kératiniques conformes à l'invention est généralement constitué par un mélange d'eau et d'au moins un polyol ou un éther ou polyéther de celui-ci, tel que défini ci-dessus. Il peut contenir en outre un ou
5 des solvants organiques différents des polyols ou leurs éthers ou polyéthers utilisés conformément à l'invention, pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans le milieu. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols en C₁-C₄, tels que l'éthanol et l'isopropanol ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique, les produits analogues et
10 leurs mélanges.

Lesdits solvants organiques peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 0,5 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 1 et 20
15 % en poids environ.

Le pH des compositions tinctoriales prêtes à l'emploi des fibres kératiniques conformes à l'invention est choisi de telle manière que l'activité enzymatique de la laccase ne soit pas altérée. Il varie généralement de 4 à 11 environ, et plus
20 préférentiellement de 6 à 9 environ.

Les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi des fibres kératiniques conformes à l'invention peuvent également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents
25 tensioactifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères, des agents épaississants, des agents antioxydants, des enzymes différentes des laccases utilisées conformément à l'invention telles que par exemple des peroxydases ou des oxydo-réductases à 2 électrons, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des
30 tampons, des agents dispersants, des agents filmogènes, des agents filtrants, des vitamines, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement aux compositions conformes à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

5

Les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi des fibres kératiniques conformes à l'invention, peuvent se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, éventuellement pressurisés, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

10

Dans les compositions tinctoriales de l'invention, le ou les colorants d'oxydation et la ou les laccases sont présents au sein de ladite composition qui doit être exempte d'oxygène gazeux, de manière à éviter toute oxydation prématurée du ou des colorants d'oxydation.

15

Des exemples concrets illustrant l'invention vont maintenant être donnés.

Dans ce qui suit ou ce qui précède, sauf mention contraire, les pourcentages sont exprimés en poids.

20

Les exemples suivants illustrent l'invention sans présenter un caractère limitatif.

25

EXEMPLES 1 et 2 de TEINTURE

On a préparé les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi suivante (teneurs en grammes) :

COMPOSITION	1	2
Laccase issue de <i>Rhus vernicifera</i> à 180 unités/mg vendue par la société SIGMA	1,8	1,8
Paraphénylènediamine.....	0,254	0,254
2,4-diaminophénoxyéthanol, 2HCl.....	0,260	0,260
Tensio-actif non-ionique : alkylpolyglucoside en solution aqueuse à 60% de matière active (M.A.) vendu sous la dénomination ORAMIX CG110 par la société SEPPIC.....	4,800 (M.A.)	4,800 (M.A.)
Polyol selon l'invention.....	20	20
Agent de pHqs..... pH	6,5	6,5
Eau déminéralisée.....qsp.....	100	100

Composition (1) : 1,2-propylèneglycol.

Composition (2) : monobutyléther d'éthylèneglycol.

5

Les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi décrites ci-dessus ont été appliquées à la température de 30°C, sur des mèches de cheveux gris naturels à 90% de blancs pendant 40 minutes. Les cheveux ont ensuite été rincés, lavés avec un shampoing standard, puis séchés. Les cheveux ont été teints dans les deux cas en gris bleuté.

10

Dans les exemples décrits ci-dessus, 1,8% de *Rhus vernicifera* laccase à 180 unités/mg peut être remplacé par 1% de *Pyricularia Orizae* laccase à 100unités/mg vendu par la société I.C.N.

15

REVENDECATIONS

- 5 1. Composition prête à l'emploi pour la teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un support approprié pour la teinture des fibres kératiniques :
- (a) au moins une enzyme du type laccase ;
- 10 (b) au moins un solvant choisi parmi les polyols ou leurs éthers ou polyéthers;
- (c) au moins un colorant d'oxydation.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que la ou les laccases sont choisies parmi les laccases d'origine végétale, d'origine animale,
- 15 microbienne ou obtenues par biotechnologie.
3. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, où les laccases sont choisies parmi celles produites par des végétaux effectuant la synthèse chlorophyllienne.
- 20 4. Composition selon la revendication 3, où les laccases sont choisies parmi celles extraites des Anacardiacees ou des Podocarpacees , de Rosmarinus off., de Solanum tuberosum, d'Iris sp., de Coffea sp. , de Daucus carota, de Vinca minor, Persea americana, Catharethus roseus, Musa sp., Malus pumila, Gingko biloba, Monotropa hypopithys (sucepin).
- 25 5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, où les laccases sont choisies parmi celles issues de Pyricularia Orizae, de Polyporus versicolor, de Rhizoctonia praticola, de Rhus vernicifera, de Scytalidium, de Polyporus pinsitus, de Myceliophthora thermophila, de Rhizoctonia solani ainsi que leurs variantes.
- 30

6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que la ou les laccases sont présentes dans des quantités allant de 0,5 à 200 lacu pour 100 g de composition.
- 5 7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée par le fait que le ou les polyols, leurs éthers et polyéthers sont choisis dans le groupe formé par la glycérine, le propylène glycol, le 1,3-propanediol, les polyéthylèneglycols et les polypropylèneglycols.
- 10 8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée par le fait que le ou les polyols, leurs éthers et polyéthers sont choisis dans le groupe formé par les éthers en C₁-C₈ de glycol en C₂-C₉.
9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait qu'il s'agit
15 d'alkyléthers en C₄-C₈ de glycol en C₂.
10. Composition selon la revendication 9, où l'alkyléther en C₄-C₈ de glycol en C₂ est le monobutyléther d'éthylèneglycol ou le dibutyléther d'éthylèneglycol.
- 20 11. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'aryléthers en C₆-C₈ de glycol en C₂.
12. Composition selon la revendication 11, où les aryléthers en C₆-C₈ de glycol en C₂ sont choisis parmi le monophényléther d'éthylèneglycol et le
25 monobenzyléther d'éthylèneglycol.
13. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'alkyléthers en C₁-C₈ de glycol en C₃-C₉.
- 30 14. Composition selon la revendication 13, où les alkyléthers en C₁-C₈ de glycol en C₃-C₉ sont choisis parmi le monométhyléther d propylèneglycol, le monoéthyléther de propylèneglycol, le diiméthyléther d'isopropylèneglycol, le

monométhyléther et le monoéthyléther du diéthylèneglycol, le monométhyléther de dipropylèneglycol, le monométhyléther de tripropylèneglycol, le diméthyléther de diéthylèneglycol.

- 5 15. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'aryléthers en C₆-C₈ de glycol en C₃-C₉.

- 10 16. Composition selon la revendication 15, où les aryléthers en C₆-C₈ de glycol en C₃-C₉ sont choisis parmi le monophényléther de propylèneglycol, le monobenzyléther de propylèneglycol, le monophényléther de diéthylèneglycol et le monobenzyléther de diéthylèneglycol.

- 15 17. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, où les polyols, leurs éthers ou polyéthers sont présents dans des proportions allant de 0,1 à 40% en poids, et de préférence de 0,5 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition.

- 20 18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les colorants d'oxydation sont choisis parmi les bases d'oxydation et/ou les coupleurs.

- 25 19. Composition selon la revendication 18, caractérisée par le fait que les bases d'oxydation sont choisis parmi les para-phénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les ortho- ou para- aminophénols, et les bases hétérocycliques, ainsi que les sels d'addition de ces composés avec un acide.

- 30 20. Composition selon la revendication 18 ou 19, caractérisée par le fait que les bases d'oxydation sont présentes dans des concentrations allant de 0,0005 à 12% en poids par rapport au poids total de la composition.

21. Composition selon la revendication 18, caractérisée par le fait que les coupleurs sont choisis parmi les métaphénylènediamines, les métaaminophénols,

les métadiphénols, les coupleurs hétérocycliques, et les sels d'addition de ces composés avec un acide.

22. Composition selon la revendication 18 ou 21, caractérisée par le fait que les
5 coupleurs sont présents dans des concentrations allant de 0,0001 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

23. Composition selon l'une quelconque des revendications 18 à 22,
caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide des bases
10 d'oxydation et des coupleurs sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les tartrates, les lactates et les acétates.

24. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,
caractérisée par le fait qu'elle contient en outre des colorants directs.

15 25. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,
caractérisée par le fait que le milieu approprié pour les fibres kératiniques (ou support) est constitué par un mélange d'eau et d'au moins un solvant choisi parmi les polyols, leurs éthers ou polyéthers définis dans les revendications
20 précédentes.

26. Composition selon la revendication 25, caractérisée par le fait que le milieu comprend en outre au moins un solvant organique.

25 27. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,
caractérisée par le fait que le pH varie de 4 à 11 environ, et de préférence de 6 à 9 environ.

28. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,
30 caractérisée par le fait qu'elle contient en plus au moins un adjuvant cosmétique utilisé classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux,choisi dans le group constitué par des agents tensio-actifs anioniques, cationiques,

non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères, des agents épaississants, des agents antioxydants, des enzymes différentes des laccases, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents filmogènes, des agents filtrants, des vitamines, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

29. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'on applique sur lesdites fibres au moins une composition tinctoriale prête à l'emploi telle que définie dans l'une quelconque des revendications précédentes, pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée.

30. Procédé selon la revendication 29, caractérisé par le fait qu'il comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition (A) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant d'oxydation tel que défini dans l'une quelconque des revendications 18 à 23 et d'autre part, une composition (B) renfermant, dans un milieu approprié pour les fibres kératiniques, au moins une enzyme du type laccase telle que définie dans l'une quelconque des revendications précédentes puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques ; la composition (A) ou la composition (B) contenant le solvant choisi parmi les polyols, leurs éthers ou polyéthers, tel que défini dans les revendications précédentes.

31. Dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture, caractérisé par le fait qu'il comporte un premier compartiment renfermant la composition (A) telle que définie dans la revendication 30 et un second compartiment renfermant la composition (B) telle que définie dans la revendication 30.

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 553975
FR 9800252

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
D,Y	EP 0 504 005 A (PERMA SA) 16 septembre 1992 * le document en entier *	1-31
Y	WO 97 39727 A (RONDEAU CHRISTINE ;OREAL (FR); ZEMORI NICOLE (FR)) 30 octobre 1997 * le document en entier *	1-31
D,A	FR 2 694 018 A (OREAL) 28 janvier 1994 * le document en entier *	1-31
A	EP 0 667 143 A (OREAL) 16 août 1995 * le document en entier *	1-31
A	US 5 514 188 A (COTTERET JEAN ET AL) 7 mai 1996 * le document en entier *	1-31
A	EP 0 557 203 A (OREAL) 25 août 1993 * le document en entier *	1-31
A	EP 0 769 958 A (ATHENA NEUROSCIENCES INC) 2 mai 1997 * le document en entier *	1-31
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		A61K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
19 novembre 1998		Sierra Gonzalez, M
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
<p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		